

4

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

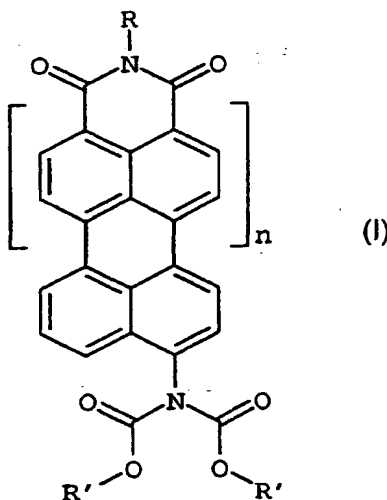
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/16109 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 221/18, (72) Erfinder; und  
C09B 5/62 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖHM, Arno  
[DE/DE]; Staudenweg 63, D-68305 Mannheim (DE).  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07985 SCHMEISSER, Heinrich [DE/DE]; Karlsruher Strasse  
15, D-68775 Ketsch (DE). BECKER, Stefan [DE/DE];  
(22) Internationales Anmeldedatum: Am Alten Weg 33, D-55127 Mainz (DE). MÜLLER,  
16. August 2000 (16.08.2000) Klaus [DE/DE]; Geisbergerstrasse 139, D-50939 Köln  
(DE).  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).  
(30) Angaben zur Priorität: 199 40 708.8 27. August 1999 (27.08.1999) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
D-67056 Ludwigshafen (DE). NL, PT, SE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMOCHROMIC RYLENE DYES

(54) Bezeichnung: THERMOCHROME RYLENFARBSTOFFE



(57) Abstract: The invention relates to rylene dyes of the general formula (I), wherein the variables have the following meanings: R represents hydrogen; optionally substituted C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alkyl-C<sub>5</sub>-cycloalkyl, aryl or hetaryl; R' represents optionally substituted C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> alkyl or C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cycloalkyl, substituted methyl; and n is 0 or 1. The invention also relates to the preparation and use of said dyes for coloring highly molecular organic and inorganic materials and to 9-amino-perylene-3,4-dicarboxylic acid imides (Va) as their intermediate products.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/16109 A1

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

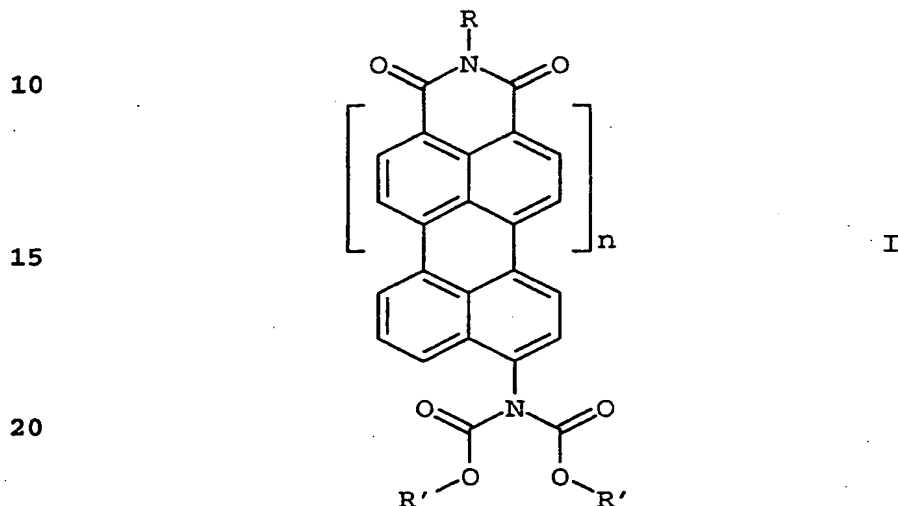
(57) Zusammenfassung: Rylensfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) mit folgender Bedeutung der Variablen: R Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl; R' gegebenenfalls substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, substituiertes Methyl; n 0 oder 1, deren Herstellung und Verwendung zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien sowie 9-Amino-perylen-3, 4-dicarbonsäureimide Va als deren Zwischenprodukte.

## Thermochrome Rylenfarbstoffe

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Rylenfarbstoffe der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25

R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und/oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

30 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35 Aryl oder Hetaryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Cyano, -CONHR<sup>2</sup>, -NHCOR<sup>2</sup> und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40

R' C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch

45

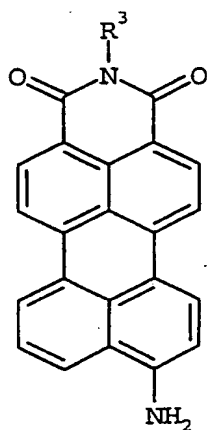
- 5 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert sein kann, Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 10 Methyl, das durch Aryl, Hetaryl und/oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;
- 10 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 15 R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;
- R<sup>2</sup> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann;
- 20 n 0 oder 1,

sowie die Herstellung dieser Farbstoffe und ihre Verwendung zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen

25 Materialien.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung von 9-Brom-  
perylen-3,4-dicarbonsäureimiden IIIa und Aminorylendicarbon-  
säureimiden V sowie neue 9-Aminoperylen-3,4-dicarbonsäureimide

30 der allgemeinen Formel Va



Va

45 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und/oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen ist und/oder das durch Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert ist;  
C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;  
Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Cyano, -CONHR<sup>2</sup>, -NHCOR<sup>2</sup> und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei
- R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;
- R<sup>2</sup> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann;

25 als Zwischenprodukte für die Rylenfarbstoffe (I).

- Am Imidstickstoffatom substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureimide, unsubstituiertes Perylen-3,4-dicarbonsäureimid und am Perylengerüst substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureimide eignen sich nicht nur als Pigmentvorstufen, sondern werden auch selbst vorteilhaft als Pigmente und Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt. Die bislang bekannten am Perylengerüst substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäureimide sind in 1,6-, 1,7-, 1,6,9-, 1,7,9- und 1,6,7,12-Stellung sowie auch nur in 9-Stellung substituiert. In 9-Stellung trägt das Perylengerüst dabei jeweils ein Halogenatom, insbesondere Bromatom, (WO-A-96/22331, EP-A-596 292 und WO-A-97/22607 und die dort zitierte Literatur sowie Dyes and Pigments 16, Seite 19-25 (1991)). In der EP-A-657 436 sowie Liebigs Annalen 1995, Seite 1229-1244, ist außerdem ein N-(1-Hexyl-heptyl)-9-aminoperylen-3,4-dicarbonsäureimid beschrieben, das durch Nitrierung des entsprechenden N-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäureimids mit Distickstofftetroxid und anschließende Reduktion mit metallischem Eisen in Gegenwart von Salzsäure hergestellt wird. Dieses Verfahren ist jedoch auf Perylen-3,4-dicarbonsäureimide beschränkt, die unsubstituierte Alkylgruppen am Imidstickstoffatom tragen, und liefert ausschließlich schwer zu reinigende Isomerengemische (1- und 9-Isomer) in niedrigen Aus-

beuten. Entsprechende N-substituierte 4-Aminonaphthalin-1,8-dicarbonsäureimide sind aus Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 12, Seite 504-508 (1956) (s. Chemical Abstracts 51:8052a (1957)) bekannt.

- 5 In der EP-A- 648 817 sind imidgruppenhaltige Fluoreszenzfarbstoffe beschrieben, deren Imidstickstoffatom zur reversiblen Solubilisierung in eine Carbamatfunktion überführt ist, die den Farbstoff im Anwendungsmedium löslich macht und thermisch wieder gespalten werden kann. Unter anderem wird hier auch unsubstituiertes Perylen-3,4-dicarbonsäureimid, dessen NH-Funktion entsprechend umgesetzt wird, als Fluoreszenzfarbstoff aufgeführt. Da die Solubilisierung über das Imidstickstoffatom erfolgt, besteht keine Möglichkeit, den Farbstoff über spezielle Substitution am Stickstoffatom zu modifizieren. Außerdem verändert sich der Farbstoffton des Farbstoffs bei der thermischen Abspaltung der Alkoxy-carbonyl-Schutzgruppe nicht, der Farbstoff ist nicht thermochrom.

- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere Farbstoffe mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften, die insbesondere auch nicht nur gut in das jeweilige Anwendungsmedium einarbeitbar und an dieses Medium anpaßbar, sondern auch thermochrom sind, bereitzustellen.

- Demgemäß wurden die eingangs definierten Rylenfarbstoffe der Formel I gefunden.

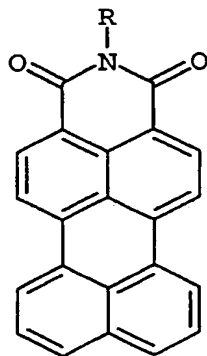
Bevorzugte Rylenfarbstoffe sind dem Unteranspruch zu entnehmen.

- Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der Rylenfarbstoffe I gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel IIa

35

40



IIa

- 45 in Gegenwart einer aliphatischen Monocarbonsäure mit elementarem Brom regioselektiv monobromiert,

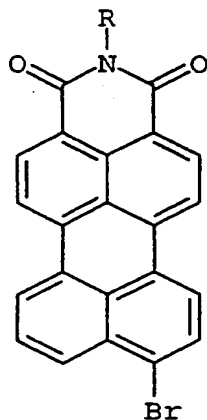
5

b1) das in Schritt a) gebildeten 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel IIIa

5

10

15

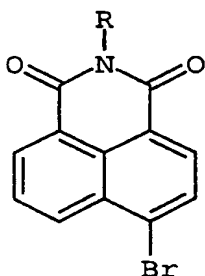


IIIa

bzw. ein auf bekannte Weise durch Imidierung von 4-Brom-naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid hergestelltes 4-Brom-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel IIIb

20

25

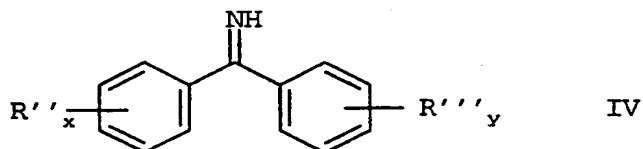


IIIb

30

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin der allgemeinen Formel IV

35



IV

in der die Variablen

40

$R''$ ,  $R'''$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy und

$x$ ,  $y$  unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

45

umsetzt und

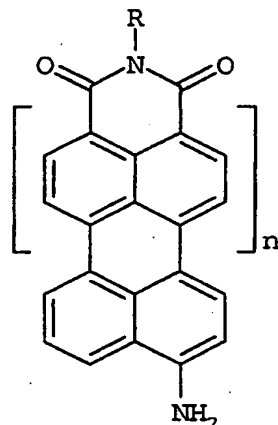
6

- b2) das gebildete Ketimin in Gegenwart einer Säure und eines polaren, aprotischen Lösungsmittels zu einem Aminorylendicarbonsäureimid der allgemeinen Formel V

5

10

15

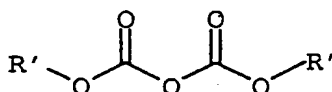


V

hydrolysiert und

- 20 c) dieses anschließend in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels und einer Base mit einem Dicarbonat der allgemeinen Formel VI

25



VI

zu dem Rylenfarbstoff I umsetzt.

- Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Aminorylendicarbonsäureimide V gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Bromrylendicarbonsäureimid III in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin IV zu dem entsprechenden Ketimin umsetzt und dieses anschließend in Gegenwart einer Säure und eines polaren, aprotischen Lösungsmittels hydrolysiert.

- Zudem wurden die 9-Aminoperylen-3,4-dicarbonsäureimide der eingangs definierten Formel Va als Zwischenprodukte für die Rylenfarbstoffe I gefunden.

- Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureimide IIIa gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid IIa in Gegenwart einer aliphatischen Monocarbonsäure mit elementarem Brom umsetzt.



Nicht zuletzt wurde die Verwendung der Rylenefarbstoffe I zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden.

- 5 Alle in den Formeln I bis VI auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Wenn die Alkylgruppen substituiert sind, tragen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten. Aromatische Reste, die substituiert sind, können im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2, der genannten
- 10 Substituenten aufweisen. Bevorzugte Arylreste sind dabei Naphthyl und insbesondere Phenyl.

Als Beispiele für geeignete Reste R, R', R'', R''', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> (bzw. für deren Substituenten) seien im einzelnen genannt:

- 15 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl,
- 20 Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den bei der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);
- 25 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxa-
- 30 heptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;
- 35 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthio-
- 40 butyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaoctyl, 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und
- 45 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 5 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraaza-tridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethyl-10 pentan-3-on-1-yl;

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonyl-ethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Buthylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 15 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 20 7-Cyano-7-ethylheptyl und 4-Methyl-7-methyl-7-cyanoheptyl;

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

25 Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylamino-carbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylamino-carbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylamino-carbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

30 Formylamino, Acetylamino, Propionylamino und Benzoylamino;

Phenylazo, 2-Naphthylazo, 2-Pyridylazo und 2-Pyrimidylazo;

35 Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclo-pentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropyl-cyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclo-hexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 40 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methyl-cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 45 5-Propylcyclooctyl, 2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetra-

hydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyll und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl;

Phenyl, 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazol), 2-(1,3,5-Triazol), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiaazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5-Isochinolyl;

10

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 15 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,4-, 3,5- und 20 2,6-Di-sec.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-sec.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 25 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxyamido-phenyl, 3- und 4-N-Methylcarboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylamino-phenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Buturylamino-phenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3- und 4-N-(o-Tolyl)amino-phenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und 3- und 4-N-(p-Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)aminophenyl;

35 4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;

40 Die Herstellung der Rylenefarbstoffe I kann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen mehrstufigen Verfahren, bei dem in Schritt a) ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid IIa regioselektiv monobromiert wird, in Schritt b1) das gebildete 9-Bromperylene-3,4-dicarbonsäureimid IIIa bzw. das entsprechende, auf bekannte Weise durch 45 Imidierung von 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid erhaltene 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid IIIB mit einem Benzophenonimin IV zu einem Ketimin umgesetzt wird, in Schritt

b2) das Ketimin sauer zu dem Aminorylendicarbonsäureimid V hydrolysiert wird, welches anschließend in Schritt c) mit einem Dicarbonat VI zum Rylenfarbstoff I umgesetzt wird.

5 Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Bromierung des Perylen-3,4-dicarbonsäureimids IIa in 9-Stellung mit elementarem Brom, wird in Gegenwart einer aliphatischen Monocarbonsäure als Lösungsmittel und gegebenenfalls von Iod als Katalysator vorgenommen.

10

Geeignet sind dabei insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und deren Mischungen.

15 Üblicherweise kommen 5 bis 30 kg, vorzugsweise 15 bis 25 kg, Carbonsäure, je kg (IIa) zum Einsatz.

In der Regel ist die Anwesenheit eines Halogenierungskatalysators nicht erforderlich. Will man jedoch die Bromierungsreaktion beschleunigen (etwa um den Faktor 1,5 bis 2), so empfiehlt es sich, 20 elementares Iod, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 5 mol-%, bezogen auf (IIa), zuzusetzen.

Üblicherweise liegt das Molverhältnis von Brom zu (IIa) bei etwa 25 1 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt bei 3 : 1 bis 4 : 1.

Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 0 bis 50°C, vorzugsweise 15 bis 40°C.

30 In Abhängigkeit von der Reaktivität des Perylen-3,4-dicarbonsäureimids IIa und der An- oder Abwesenheit von Iod ist die Bromierung üblicherweise in 2 bis 12 h beendet.

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt a) zweckmäßigerweise wie 35 folgt vor:

Man legt das Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (IIa) und Monocarbonsäure vor, stellt die Mischung unter Rühren in 15 bis 30 min auf die gewünschte Reaktionstemperatur ein, setzt gegebenenfalls den 40 Katalysator und anschließend in 5 bis 10 min die gewünschte Brommenge zu und rührt die Mischung unter Lichtausschluß 2 bis 12 h bei der Reaktionstemperatur. Nach Entfernen von überschüssigem Brom mit einem kräftigen Stickstoffstrom trägt man das Reaktionsgemisch in die etwa gleiche Menge eines aliphatischen Alkohols, 45 wie Methanol, ein, rührt über Nacht, filtriert das ausgefallene

Produkt ab, wäscht es vorzugsweise mit dem gleichen Alkohol und trocknet es unter Vakuum bei etwa 120°C.

In der Regel hat das in Schritt a) erhaltene 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureimid IIIa bereits einen so hohen Wertgehalt (> 98%), daß es direkt für die Folgeumsetzung verwendet werden kann.

In Schritt b1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureimid IIIa bzw. das entsprechende 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid IIIB, das, analog zu der in Dyes and Pigments 22, Seite 191-198 (1993) beschriebenen Vorgehensweise, durch Imidierung von 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäure erhältlich ist, in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin IV zu einem Ketimin umgesetzt, das anschließend in Schritt b2) in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels und einer Säure zu dem Aminorylendicarbonsäureimid V hydrolysiert wird.

Als Benzophenonimin IV eignen sich für die Ketiminbildung in Schritt b1) insbesondere Benzophenonimin, 4,4'-Dimethyl- und 4,4'-Diethylbenzophenonimin, 2,2',4,4'-Tetramethylbenzophenonimin und 4,4'-Dimethoxy- und 4,4'-Diethoxybenzophenonimin, wobei Benzophenonimin selbst bevorzugt ist.

In der Regel werden 1 bis 4 mol, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 mol, (IV) je mol (IIIa) bzw. (IIIB) eingesetzt.

Als aprotisches organisches Lösungsmittel sind wasserfreie inerte aromatische Lösungsmittel, wie Benzol und seine Alkylierungsprodukte, z.B. Toluol und o-, m- und p-Xylol, und Mischungen dieser Verbindungen, in Schritt b1) besonders geeignet.

Die Lösungsmittelmenge beträgt üblicherweise 30 bis 200 kg, vorzugsweise 80 bis 150 kg, je kg (IIIa) bzw. (IIIB).

Als Übergangsmetallkatalysator eignen sich insbesondere Palladiumverbindungen, wobei Palladium(0)- und Palladium(II)-Komplexe, wie Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0), Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II) und Dichloro(1,5-cyclo-octadien)palladium(II), und Palladium(II)acetat als bevorzugte Beispiele zu nennen sind.

## 12

Üblicherweise wird der Übergangsmetallkatalysator in einer Menge von 0,5 bis 5 mol-%, vor allem 1 bis 3 mol-%, bezogen auf (IIIa) bzw. (IIIb), eingesetzt.

- 5 Vorzugsweise kommt zusätzlich ein Cokatalysator auf Phosphinbasis zum Einsatz. Bevorzugte Beispiele für diesen Cokatalysator sind zweizählige Phosphinliganden, wie racemisches 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(di-o-tolylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(di-p-methoxy-  
10 phenylphosphino)ferrocen und 2,2'-Bis(di-o-tolylphosphino)-diphenylether, und als einzählige Phosphinliganden wirkende Phosphine, wie Tri-o-tolylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin und Triphenylphosphin.
- 15 Geeignete Cokatalysatormengen betragen in der Regel 1 bis 5 mol-%, vorzugsweise 1 bis 3 mol-%, bezogen auf den Übergangsmetallkatalysator.

- Als Base eignen sich besonders Alkalimetallamide, vor allem  
20 Alkalimetall-di(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amide, und Alkalimetallalkoholate, vor allem die Alkalimetallsalze sekundärer und tertiärer aliphatischer (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-)Alkohole. Bevorzugte Beispiele für diese Basen sind: Lithiumdiisopropylamid, Natriumdiisopropylamid und Kaliumdiisopropylamid sowie Lithiumisopropanolat, Natriumisopropanolat,  
25 Kaliumisopropanolat, Lithium-tert.-butanolat, Natrium-tert.-butanolat und Kalium-tert.-butanolat, wobei Natrium-tert.-butanolat und Kalium-tert.-butanolat besonders bevorzugt sind.

- Im allgemeinen wird eine zum Benzophenonimin IV äquimolare Menge  
30 Base eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 50 bis 120°C, bevorzugt bei 70 bis 100°C.

- 35 Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktivität des bromierten Rylendicarbonsäureimids IIIa bzw. IIIb und der eingesetzten Katalysatormenge im allgemeinen 6 bis 20 h.

- Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b1) zweckmäßigerweise wie  
40 folgt vor:

- Man legt Lösungsmittel, Katalysator und Cokatalysator in einer Schutzgasatmosphäre vor, setzt unter Rühren nacheinander das Bromrylendicarbonsäureimid IIIa bzw. IIIb, das Benzophenonimin IV  
45 und Base zu und erhitzt 6 bis 20 h unter Schutzgas auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur

filtriert man die festen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch ab und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Die Reinheit des so hergestellten Ketimins reicht im allgemeinen für die Weiterverarbeitung aus. Gegebenenfalls kann das Rohprodukt durch Umfällen aus einem Gemisch aus Chloroform oder Methylenchlorid und Petrolether oder über Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluens weiter aufgereinigt werden.

10

Die Hydrolyse des Ketimins in Schritt b2) wird in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels vorgenommen. Bevorzugte Lösungsmittel sind aliphatische Ether, wobei acyclische Ether, wie insbesondere Di(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)ether und C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylenglykol-di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkylether, und cyclische Ether geeignet sind. Beispielsweise seien folgende besonders bevorzugte Ether genannt: Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Ehtylenglykoldimethyl- und -diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan.

20 In der Regel kommen 50 bis 300 kg, vorzugsweise 70 bis 200 kg, Lösungsmittel je kg Ketimin zum Einsatz.

Zur Hydrolyse wird vorzugsweise eine anorganische Säure, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, verwendet.

25

Üblicherweise werden 3 bis 6 kg einer 2 bis 4 normalen wäßrigen Lösung der Säure je kg Ketimin eingesetzt.

30 Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 10 bis 50°C, vorzugsweise 20 bis 35°C.

Die Hydrolyse ist in der Regel in 0,5 bis 2 h beendet.

35 Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b2) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man löst das Ketimin unter Rühren im Lösungsmittel, bringt das Gemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur, gibt die wäßrige Säure zu und rührt 0,5 bis 2 h bei dieser Temperatur. Anschließend neutralisiert man die verbliebene Säure, z.B. mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak, und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab.

45 Zur weiteren Aufbereitung des Reaktionsprodukts kann man dann wie folgt verfahren:

Man suspendiert den Rückstand in einem Überschuß an verdünnter wäßriger Base (z.B. Ammoniakwasser), filtriert ab, rührt das Filtergut gegebenenfalls mehrfach in der 30 bis 50-fachen Menge an heißer wäßriger Base (etwa halbkonzentriertem wäßrigem Ammoniak) aus, filtriert erneut, wäscht mit Wasser neutral und trocknet das Filtergut im Vakuum bei 100°C. Zur Entfernung von Benzophenon und weiteren organischen Verunreinigungen extrahiert man das getrocknete Rohprodukt anschließend mit Petrolether.

- 10 Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Umsetzung des Aminorylendicarbonsäureimids V mit einem Dicarbonat VI zum Rylensfarbstoff I, wird in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels basenkatalysiert durchgeführt.
- 15 Besonders bevorzugte Dicarbonate VI sind Dialkylcarbonate, vor allem Di-(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)dicarbonate, wie Diethyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-, Di-n-butyl-, Di-sec.-butyl-, Di-tert.-butyl-, Di-tert.-pentyl- und Bis(2-ethylhexyl)dicarbonat, Dicycloalkyldicarbonate, vor allem Di-(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl)dicarbonate, wie Dicyclopentyl-,
- 20 Dicyclohexyl- und Dicycloheptyldicarbonat, Dicycloalkylalkyldicarbonate, wie Bis(1- und 2-cyclohexylethyl)- und Bis(1-, 2- und 3-cyclohexylpropyl)dicarbonat, Diaralkyldicarbonate, vor allem Diphenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyldicarbonate, wie Dibenzyl-, Bis(1- und 2-phenylethyl)- und Bis(1-, 2- und 3-phenylpropyl)dicarbonat, und
- 25 Diphenyldicycloalkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyldicarbonate, wie Bis(1- und 2-cyclohexyl-2-phenyl)-, Bis(1-, 2- und 3-cyclohexyl-2-phenyl)- und Bis(1-, 2- und 3-cyclohexyl-3-phenyl)dicarbonat.

In der Regel werden 2 bis 5 mol, vorzugsweise 3 bis 4 mol, (VI) je mol (V) eingesetzt.

Als polares, aprotisches Lösungsmittel eignen sich insbesondere die für Schritt b2) genannten Ether, die zweckmäßigerweise in wasserfreier (getrockneter) Form zur Anwendung kommen.

35

Die Lösungsmittelmenge beträgt üblicherweise 50 bis 300 kg, vorzugsweise 80 bis 200 kg, je kg (V).

- Als Base sind vor allem Stickstoffbasen, insbesondere tertiäre aliphatische Amine, bevorzugt Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amine geeignet, deren Alkylreste gleich oder verschieden sein können und die vorzugsweise in Kombination mit dialkylaminosubstituierten Pyridinen verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt werden Kombinationen von Tri-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminen, wie Triethyl-, Diisopropylethyl- und Tributylamin, mit 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin
- 40
- 45



15

im Molverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 1, insbesondere von etwa 2 : 1, eingesetzt.

Im allgemeinen kommen 5 bis 20 mol-%, vorzugsweise etwa 10 mol-%, 5 Base, bezogen auf (VI), zum Einsatz.

Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel bei 20 bis 70°C, bevorzugt bei 35 bis 50°C.

10 Die Reaktionszeit beträgt üblicherweise 2 bis 12 h.

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt c) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

15 Man legt Lösungsmittel, das Aminorylendicarbonsäureimid V und Base in einer Schutzgasatmosphäre vor, gibt das Dicarbonat VI zu und rührt die Mischung 2 bis 12 h unter Schutzgas bei der gewünschten Reaktionstemperatur. Zur Aufarbeitung auf den Rylenfarbstoff I destilliert man anschließend etwa 70 bis 80 Vol.-%  
20 des Lösungsmittels im Vakuum ab, gibt langsam die 2 bis 4-fache Menge eines aliphatischen Alkohols, z.B. Methanol, zu und vervollständigt die Ausfällung des Rylenfarbstoffs I durch Kühlung auf 3 bis 6°C, filtriert den Farbstoff I ab und trocknet bei 100°C im Vakuum.

25

Die Reinheit der erhaltenen Rylenfarbstoffe I beträgt in der Regel > 97% und ist im allgemeinen für die Anwendung ausreichend. Für besondere Anforderungen ist eine Erhöhung der Reinheit durch Rekristallisation aus einem Halogenkohlenwasserstoff, wie  
30 Methylenchlorid und Chloroform, oder einem aromatischen Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol und Xylol, oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluens möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung der  
35 Rylenfarbstoffe I und ihrer Zwischenprodukte auf vorteilhafte, wirtschaftliche Weise. Der Wertgehalt der in den einzelnen Verfahrensschritten erhaltenen Produkte liegt ohne weitere Reinigung in der Regel bei > 95%, die Ausbeute aller Verfahrensschritte, jeweils bezogen auf das eingesetzte Rylendicarbon-  
40 säureimidderivat, beträgt im allgemeinen > 60% für Perylendicarbonsäureimidderivate und > 40% für Naphthalindicarbonsäureimidderivate.

Die erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I eignen sich hervorragend  
45 zur homogenen Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, insbesondere z.B. von Kunststoffen, vor

allem thermoplastischen Kunststoffen, Lacken und Druckfarben sowie oxidischen Schichtsystemen.

Eine besonders vorteilhafte Eigenschaft der erfindungsgemäßen  
5 Rylenfarbstoffe I ist ihre Thermochromie, d.h. die irreversible  
Umwandlung der Farbstoffe von einem molekularen Individuum mit  
einer Primärfarbe A in ein strukturell unterschiedliches Indi-  
viduum mit einer Sekundärfarbe B. Der thermochrome Effekt wird  
durch Erwärmen des eingefärbten Materials auf Temperaturen ober-  
10 halb der Umwandlungstemperatur des Rylenfarbstoffs I induziert.  
Die Primär- und/oder Sekundärfarbe des eingefärbten Materials  
kann zusätzlich in einfacher Weise variiert werden, indem die  
erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I in Mischung untereinander  
und/oder mit herkömmlichen Pigmenten und Farbstoffen eingesetzt  
15 werden.

Die Thermochromie der erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I kann  
außerdem vorteilhaft zur Herstellung lasermarkierbarer bzw. -be-  
schriftbarer Einfärbungen genutzt werden. Durch geschickte Wahl  
20 des Substituenten R' kann die Umwandlungstemperatur der Rylen-  
farbstoffe I besonders für diesen Anwendungszweck eingestellt  
werden, was nicht zu erwarten war. So liegen die Umwandlungstem-  
peraturen von erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffen der Formel I, in  
der R' primäres oder sekundäres Alkyl oder Aralkyl bedeutet, im  
25 allgemeinen bei  $> 280^{\circ}\text{C}$ . Diese Rylenfarbstoffe I können ohne Ver-  
änderung der Primärfarbe auf herkömmliche Weise (z.B. durch  
Extrusion oder Spritzguß) in die klassischen thermoplastischen  
Kunststoffe (z.B. Polystyrol, Poly(acrylonitril-butadien-styrol),  
Poly(styrol-acrylonitril), Polycarbonat, Polymethylmethacrylat)  
30 eingearbeitet und zur technischen Lasermarkierung bzw. -beschrif-  
tung verwendet werden.

Zur Herstellung einer lasermarkierbaren bzw. -beschriftbaren Ein-  
färbung werden die erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I (bzw. ihre  
35 Mischungen untereinander und/oder mit anderen Farbmitteln) in  
Kombination mit einem oder mehreren transparenten oder transluzen-  
zenten, organischen oder anorganischen (N)IR-Absorbern mit ins-  
besondere neutraler oder im Sichtbaren nur schwach ausgebildeter  
Eigenfarbe eingesetzt, welche die eingestrahlte (N)IR-Laserener-  
40 gie in die für die thermochrome Umwandlung notwendige thermische  
Energie umwandeln.

Hierfür können gängige, kommerziell erhältliche (N)IR-Absorber,  
z.B. solche aus den Klassen der Methine, Azamethine, Übergangs-  
45 metall-Dithiolene, Quadratsäurederivate, Phthalocyanine,  
Naphthalocyanine, Amidinium- und Iminiums Salze sowie insbesondere  
Quaterrylenderivate verwendet werden. Für einen Einsatz zusammen

mit Halbleiterlasern sind dabei Absorber mit einem Absorptionsmaximum bei 780 bis 850 nm und für einen Einsatz zusammen mit gängigen Nd-YAG-Lasern Absorber mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 1064 nm, die jeweils eine Gramm-Absorptivität am Absorptionsmaximum von mindestens 50 aufweisen, besonders bevorzugt.

#### Beispiele

- 10 A) Herstellung von erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffen der Formel I
- a) Herstellung von 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel IIIa
- 15 Beispiele 1 bis 4
- 20  $x_1$  g (0,1 mol) Perylen-3,4-dicarbonsäureimid IIa wurden 30 min in  $a_1$  l Eisessig suspendiert. Nach Zugabe von 1 g (4 mmol) Iod und 64 g (0,4 mol) Brom wurde die Mischung unter Lichtausschluß  $t_1$  h bei  $T_1^\circ\text{C}$  gerührt.
- 25 Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch Hindurchleiten eines kräftigen Stickstoffstroms von überschüssigem Brom befreit, dann mit 1 l Methanol verdünnt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.
- 30 Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, zunächst mit 1,5 l Methanol und dann mit Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und bei  $120^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.
- Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

35

40

45

Tabelle 1

Bsp.	x <sub>1</sub> [g]	Perylen-3,4-dicarbonsäureimid IIa	a <sub>1</sub> [l]	t <sub>1</sub> [h]	T <sub>1</sub> [°C]	Ausbeute [g] / [%]	Aussehen	Smp. [°C]
1	48,8	N-Dodecylperylene-3,4-dicarbon- säureimid	1	4.5	25	52,3 / 92	rot, amorph	231
2	41,4	N-Cyclohexylperylene-3,4-dicarbon- säureimid	0,8	4.5	25	46,8 / 97	rotorange, amorph	254
3	48,1	N-(2,6-Diisopropyl- phenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid	1	4.5	25	52,0 / 93	orange, mikro- kristallin	>350
4	43,5	N-(4-Methoxy- phenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid	1	5	30	45,6 / 90	rotorange, mikro- kristallin	>350

## Analytische Daten zu Beispiel 1:

9-Brom-N-dodecylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

5 C: 71,8/71,6; H: 6,0/6,0; N: 2,5/2,4; O: 5,6/5,7;

Br: 14,0/14,2;

Masse (FD, 8kV):  $m/z = 569,2$  ( $M^+$ , 100 %);1H-NMR (500 MHz,  $C_2D_2Cl_4$ , 135°C):  $\delta = 8,5-8,6$  (m, 2H),  
8,3-8,5 (m, 4H), 8,15 (d, 1H), 7,90 (d, 1H), 7,71 (t,  
10 1H), 4,23 (t, 2H), 1,84 (m, 2H), 1,48 (m, 2H), 1,35 (bs,  
16H), 0,94 (t, 3H) ppm;IR (KBr):  $\nu = 1694$  (s, C=O), 1651 (s, C=O)  $cm^{-1}$ ;UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 480 (34689), 504 (32084) nm.

## 15 Analytische Daten zu Beispiel 2:

9-Brom-N-cyclohexylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 69,7/69,6; H: 4,2/4,2; N: 2,9/2,9; O: 6,6/6,6;

Br: 16,6/16,7;

20 Masse (FD, 8kV):  $m/z = 483,1$  ( $M^+$ , 100 %);IR (KBr):  $\nu = 1692$  (s, C=O), 1652 (s, C=O)  $cm^{-1}$ ;UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 482 (35807), 505 (33991) nm.

## Analytische Daten zu Beispiel 3:

25 9-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbon-  
säureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 72,9/73,0; H: 4,7/4,7; N: 2,5/2,5; O: 5,7/5,8;

Br: 14,3/14,1;

30 Masse (FD, 8kV):  $m/z = 561,1$  ( $M^+$ , 100 %);1H-NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8,64$  (d, 1H), 8,62 (d, 1H),  
8,45 (d, 1H), 8,42 (d, 1H), 8,37 (d, 1H), 8,27 (d, 1H),  
8,20 (d, 1H), 7,87 (d, 1H), 7,69 (t, 1H), 7,47 (dd, 1H),  
7,33 (d, 2H), 2,77 (m, 2H), 1,18 (d, 12H) ppm;35 IR (KBr):  $\nu = 1695$  (s, C=O), 1653 (s, C=O)  $cm^{-1}$ ;UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 484 (34762), 509 (35319) nm.

## Analytische Daten zu Beispiel 4:

40 9-Brom-N-(4-methoxyphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:  
Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 68,8/68,9; H: 3,2/3,2; N: 2,8/2,8; O: 9,5/9,6;

Br: 15,8/15,6;

Masse (FD, 8kV):  $m/z = 507$  ( $M^+$ , 100 %);IR (KBr):  $\nu = 1698$  (s, C=O), 1651 (s, C=O)  $cm^{-1}$ ;45 UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 486 (36103), 510 (36888) nm.

## 20

- b) Herstellung von Aminorylendicarbonsäureimiden der Formel V

Beispiele 5 bis 20

5

Teilschritt I: Herstellung der Ketimine

Beispiele 5 bis 12

10

Eine unter Schutzgas gerührte Lösung von k mmol des Übergangsmetallkatalysators Tris(benzylidenacetone)dipalladium(0) und c  $\mu$ mol des Cokatalysators 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (Racemat) in a<sub>2</sub> l wasserfreiem Toluol wurde nach Zugabe von x<sub>2</sub> g (18 mmol) des Monobromorylendicarbonsäureimids III, 6,52 g (36 mmol) Benzophenonimin und 3,46 g Natrium-tert.-butanolat t<sub>2</sub> h auf T<sub>2</sub>°C erhitzt.

15

20

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach Filtration wurde das Produkt durch vorsichtigen Zusatz der zehnfachen Menge an Petrolether (Siedebereich 60 - 90°C) wieder ausgefällt, abfiltriert und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

25

30

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

35

40

45

Tabelle 2

Bsp.	x <sub>2</sub> [g]	Bromrylendicarbonsäureimid III	k [mmol]	c [μmol]	a <sub>2</sub> [l]	t <sub>2</sub> [h]	T <sub>2</sub> [°C]	Ausbeute [g] / [%]	Aussehen	Smp. [°C]
5	8,0	4-Brom-N-dodecyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid	0,24	3,0	0,8	12	70	8,8 / 90	hellgelb, amorph	277
6	6,45	4-Brom-N-cyclohexyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid	0,24	3,0	0,8	12	70	7,8 / 95	gelb, amorph	259
7	7,85	4-Brom-N-(2,6-diisopropyl-phenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid	0,24	3,75	1	15	80	9,1 / 94	gelb, mikro-kristallin	292
8	6,9	4-Brom-N-(4-methoxy-phenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid	0,24	3,75	1	15	80	7,9 / 91	gelb, kristallin	>300
9	10,2	Imid aus Bsp. 1	0,24	3,75	1,5	15	80	11,1 / 92	violett, mikro-kristallin	262
10	8,7	Imid aus Bsp. 2	0,24	3,75	1,2	15	80	10,3 / 98	violett, amorph	248
11	10,0	Imid aus Bsp. 3	0,24	3,75	1,5	15	80	11,3 / 95	dunkel-violett, kristallin	230
12	9,1	Imid aus Bsp. 4	0,24	4,5	1,4	15	80	10,1 / 93	dunkel-violett, kristallin	>300

## Analytische Daten zu Beispiel 5:

4-(Diphenylmethylenimino)-N-dodecyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

5 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,6/81,8; H: 7,4/7,3; N: 5,1/5,1; O: 5,9/5,8;

Masse (FD, 8kV): m/z = 544,2 (M<sup>+</sup>, 100 %).

## Analytische Daten zu Beispiel 6:

10 4-(Diphenylmethylenimino)-N-cyclohexyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,2/81,1; H: 5,7/5,7; N: 6,1/6,1; O: 7,0/7,1;

Masse (FD, 8kV): m/z = 458,2 (M<sup>+</sup>, 100 %).

15

## Analytische Daten zu Beispiel 7:

4-(Diphenylmethylenimino)-N-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

20 C: 82,8/82,6; H: 6,0/6,1; N: 5,2/5,2; O: 6,0/6,1;

Masse (FD, 8kV): m/z = 536,2 (M<sup>+</sup>, 100 %);

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 120°C): δ = 8,57 (d, 1H), 8,40 (d, 1H), 8,30 (d, 1H), 7,68 (dd, 1H), 7,50 (m, 4H), 7,36 (m, 7H), 7,23 (d, 2H), 6,75 (d, 1H), 2,70 (m, 2H), 1,11 (d, 12H) ppm;

25

IR (KBr): ν = 1774 (s, C=O), 1735 (s, C=O) cm<sup>-1</sup>;

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 389 (19640) nm.

## Analytische Daten zu Beispiel 8:

30 4-(Diphenylmethylenimino)-N-(4-methoxyphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,65/79,8; H: 4,6/4,6; N: 5,8/5,7; O: 9,95/9,9;

Masse (FD, 8kV): m/z = 482,2 (M<sup>+</sup>, 100 %).

35

## Analytische Daten zu Beispiel 9:

9-(Diphenylmethylenimino)-N-dodecylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

40 C: 84,4/84,2; H: 6,6/6,7; N: 4,2/4,2; O: 4,8/4,9;

Masse (FD, 8kV): m/z = 668,3 (M<sup>+</sup>, 100 %).

45



## 23

Analytische Daten zu Beispiel 10:

9-(Diphenylmethylenimino)-N-cyclohexylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

5 C: 84,5/84,1; H: 5,2/5,3; N: 4,8/4,9; O: 5,5/5,7;  
Masse (FD, 8kV): m/z = 582,2 (M<sup>+</sup>, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 11:

10 9-(Diphenylmethylenimino)-N-(2,6-diisopropylphenyl)-  
perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 85,4/85,1; H: 5,5/5,6; N: 4,25/4,2; O: 4,85/5,0;

Masse (FD, 8kV): m/z = 660,3 (M<sup>+</sup>, 100 %);

15 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 140°C): δ = 8,63 (d, 1H), 8,57  
(d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,44 (d, 1H), 8,26 (d, 1H), 8,22  
(d, 1H), 8,20 (d, 1H), 7,66 (dd, 1H), 7,59 (m, 4H), 7,46  
(t, 1H), 7,43 (m, 6H), 7,32 (d, 2H), 6,72 (d, 1H), 2,81  
(m, 2H), 1,22 (d, 12H) ppm;

IR (KBr): ν = 1696 (s, C=O), 1657 (s, C=O) cm<sup>-1</sup>;

20 UV/VIS (NMP): λ<sub>max</sub> (ε) = 535 (40480) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 12:

9-(Diphenylmethylenimino)-N-(4-methoxyphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

25 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83,15/83,0; H: 4,3/4,3; N: 4,2/4,2; O: 4,8/4,9;

Masse (FD, 8kV): m/z = 606,2 (M<sup>+</sup>, 100 %).

30 Teilschritt II: Hydrolyse der Ketimine zu den Aminorylen-  
dicarbonsäureimiden V

Beispiele 13 bis 20

35 Eine Lösung von 10 g (x<sub>3</sub> mmol) des Ketimins aus Beispiel  
5 bis 12 in a<sub>3</sub> l Tetrahydrofuran wurde nach Zugabe von  
50 ml 2-molarer wäßriger Salzsäure t<sub>3</sub> h bei T<sub>3</sub>°C gerührt.

40 Nach Neutralisation des Reaktionsgemischs mit konzen-  
triertem Ammoniak und Abdestillieren des Lösungsmittels  
im Vakuum wurde der Rückstand zur Entfernung von anorga-  
nischen Verunreinigungen in einer Mischung aus 1 l Wasser  
und 50 ml konzentriertem Ammoniak suspendiert, ab-  
filtriert, erneut zweimal mit zwischengeschalteter  
45 Filtration in jeweils 1 l heißem 20 gew.-%-igem wäßrigen  
Ammoniak suspendiert und dann filtriert. Durch Heiß-  
extraktion mit Petrolether (Siedebereich 60-90°C) wurde  
das Rohprodukt anschließend von Benzophenon und anderen

24

organischen Verunreinigungen befreit und dann bei 100°C  
im Vakuum getrocknet.

5 Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren  
Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 3

Bsp.	x <sub>3</sub> [mmol]	Ketimin aus Bsp.	a <sub>3</sub> [l]	t <sub>3</sub> [h]	T <sub>3</sub> [°C]	Ausbeute [g] / [%]	Aussehen	Smp. [°C]
13	18,4	5	2	0,75	25	4,55 / 65	gelborange, amorph	261
14	21,8	6	2	0,75	25	5,00 / 78	gelb, amorph	242
15	18,6	7	2	0,75	25	4,85 / 70	gelborange, mikrokristallin	>300
16	20,7	8	2	0,75	25	4,70 / 71	orange, kristallin	>300
17	15,0	9	1	0,75	25	7,20 / 95	dunkelblau, amorph	246
18	17,2	10	1	0,75	25	7,15 / 99	blauviolett, amorph	230
19	15,1	11	1	0,75	25	7,30 / 98	dunkelblau, mikrokristallin	212
20	16,5	12	1	0,75	25	7,00 / 96	dunkelblau, kristallin	>300

## Analytische Daten zu Beispiel 13:

4-Amino-N-dodecyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

5 C: 75,75/75,4; H: 8,5/8,6; N: 7,35/7,5; O: 8,4/8,5;  
Masse (FD, 8kV): m/z = 380,2 (M<sup>+</sup>, 100 %).

## Analytische Daten zu Beispiel 14:

4-Amino-N-cyclohexyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

10 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 73,45/73,1; H: 6,15/6,2; N: 9,5/9,6; O: 10,9/11,1;  
Masse (FD, 8kV): m/z = 294,1 (M<sup>+</sup>, 100 %).

## Analytische Daten zu Beispiel 15:

15 4-Amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbon-  
säureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 77,4/77,1; H: 6,5/6,6; N: 7,5/7,5; O: 8,6/8,8;

Masse (FD, 8kV): m/z = 372,2 (M<sup>+</sup>, 100 %);

20 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C): δ = 8,69 (d, 1H), 8,46  
(d, 1H), 8,23 (d, 1H), 7,68 (dd, 1H), 7,58 (s, 2H), 7,39  
(t, 1H), 7,26 (d, 2H), 6,89 (d, 1H), 2,57 (m, 2H), 1,02  
(d, 12H) ppm;

IR (KBr): ν = 1678 (m, C=O), 1635 (m, C=O) cm<sup>-1</sup>;

25 UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 407 (11140) nm.

## Analytische Daten zu Beispiel 16:

4-Amino-N-(4-methoxyphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäure-  
imid:

30 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 71,7/71,4; H: 4,4/4,5; N: 8,8/8,8; O: 15,1/15,3;

Masse (FD, 8kV): m/z = 318,1 (M<sup>+</sup>, 100 %).

## Analytische Daten zu Beispiel 17:

35 9-Amino-N-dodecylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 80,9/81,2; H: 7,2/7,1; N: 5,55/5,5; O: 6,35/6,2;

Masse (FD, 8kV): m/z = 504,3 (M<sup>+</sup>, 100 %).

40 Analytische Daten zu Beispiel 18:

9-Amino-N-cyclohexylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 80,35/80,6; H: 5,3/5,3; N: 6,7/6,6; O: 7,65/7,5;

45 Masse (FD, 8kV): m/z = 418,2 (M<sup>+</sup>, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 19:

9-Amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbon-  
säureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

5 C: 82,2/81,9; H: 5,7/5,8; N: 5,65/5,55; O: 6,45/6,75;

Masse (FD, 8kV): m/z = 496,2 (M<sup>+</sup>, 100 %);

1H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C): δ = 8,75 (d, 1H), 8,59  
(d, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,43 (d, 1H), 8,38 (d, 1H), 8,36  
(d, 1H), 8,29 (d, 1H), 7,64 (dd, 1H), 7,42 (t, 1H), 7,31  
10 (d, 2H), 7,14 (s, 2H), 6,91 (d, 1H), 2,62 (m, 2H), 1,08  
(d, 12H) ppm;

IR (KBr): ν = 1686 (s, C=O), 1641 (s, C=O) cm<sup>-1</sup>;

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 561 (29070) nm.

15 Analytische Daten zu Beispiel 20:

9-Amino-N-(4-methoxyphenyl)perylene-3,4-dicarbon säureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 78,7/78,5; H: 4,1/4,1; N: 6,35/6,4; O: 10,85/11,0;

Masse (FD, 8kV): m/z = 442,1 (M<sup>+</sup>, 100 %).

20

c) Herstellung der Rylenfarbstoffe I

Beispiele 21 bis 32

25 Eine unter Schutzgas gerührte Lösung von 49 mg (0,4 mmol)  
4-(N,N-Dimethylamino)pyridin, 408 mg (0,8 mmol) Triethyl-  
amin und x<sub>4</sub> g (2,02 mmol) des Aminorylendicarbon säurei-  
mids aus Beispiel 13 bis 20 in 100 ml wasserfreiem Tetra-  
hydrofuran (Beispiele 21 bis 31) bzw. Dioxan (Beispiel  
30 32) wurde nach Zugabe von y g (8 mmol) des Dicarbonats VI  
t<sub>4</sub> h auf T<sub>4</sub>°C erhitzt.

35 Nach Abdestillieren von 80 Vol.-% des Lösungsmittels  
unter Vakuum wurde die Ausfällung des Produkts durch  
langsamen Zusatz von 50 ml Methanol und Kühlung auf 3 bis  
6°C vervollständigt. Das ausgefallene Produkt wurde ab-  
filtriert, mit Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum  
getrocknet.

40 Die Schmelzpunkte aller erhaltenen Rylenfarbstoffe I lag  
oberhalb der Temperatur der thermischen Umwandlung (Ab-  
spaltung von CO<sub>2</sub> und Alken bzw. Aralken).

45 Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren  
Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Bsp.	x <sub>4</sub> [g]	Aminorylen- dicarbonsäure- imid V aus Bsp.	y [g]	Diäcarbonat VI	t <sub>4</sub> [h]	T <sub>4</sub> [°C]	Ausbeute [g] / [%]	Aussehen
21	0,77	13	1,3	Diethyldicarbonat	10	45	0,76 / 72	blaßgelb, mikro- kristallin
22	0,59	14	1,3	Diethyldicarbonat	10	45	0,71 / 80	blaßgelb, mikro- kristallin
23	0,75	15	1,3	Diethyldicarbonat	10	45	0,81 / 78	blaßgelb, mikro- kristallin
24	0,75	15	1,75	Di-sec.-butyldicar- bonat	10	45	0,95 / 82	farblos, amorph
25	0,75	15	1,75	Di-tert.-butyldicar- bonat	10	45	0,94 / 81	farblos, amorph
26	0,64	16	1,75	Di-tert.-butyldicar- bonat	10	45	0,84 / 80	farblos, amorph
27	1,02	17	1,3	Diethyldicarbonat	6	45	1,02 / 78	orange, mikro- kristallin
28	0,85	18	1,75	Di-sec.-butyldicar- bonat	6	45	0,94 / 75	orange, mikro- kristallin
29	1,00	19	1,3	Diethyldicarbonat	6	45	1,05 / 81	orange, mikro- kristallin
30	1,00	19	1,75	Di-sec.-butyldicar- bonat	6	45	1,08 / 77	orange, mikro- kristallin

Bsp.	x <sub>4</sub> [g]	Aminorylen- dicarbonsäure- imid V aus Bsp.	y [g]	Dicarbonat VI	t <sub>4</sub> [h]	T <sub>4</sub> [°C]	Ausbeute [g] / [%]	Aussehen
31	1,00	19	1,75	Di-tert.-butyldicar- bonat	6	45	1,07 / 76	orange, mikro- kristallin
32	0,89	20	1,75	Di-tert.-butyldicar- bonat	6	60	1,04 / 80	orange, kristal- lin

## Analytische Daten zu Beispiel 21:

4-(Diethoxycarbonyl)amino-N-dodecyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

5 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 68,7/68,4; H: 7,7/7,7; N: 5,35/5,4; O: 18,3/18,5;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z$  = 524,5 ( $M^+$ , 100 %);

IR (KBr):  $\nu$  = 1627 (s), 1564 (s), 1543 (s) 1508 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

10 UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 345 (16 541), 360 (14001) nm.

## Analytische Daten zu Beispiel 22:

4-(Diethoxycarbonyl)amino-N-cyclohexyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

15 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 65,75/65,5; H: 6,0/6,0; N: 6,4/6,5; O: 21,9/22,1;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z$  = 438,4 ( $M^+$ , 100 %);

IR (KBr):  $\nu$  = 1628 (s), 1564 (s), 1542 (s) 1507 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 346 (16 900), 358 (14807) nm.

## 20 Analytische Daten zu Beispiel 23:

4-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

25 C: 69,75/69,5; H: 6,25/6,3; N: 5,4/5,4; O: 18,6/18,8;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z$  = 516,5 ( $M^+$ , 100 %);

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 25°C):  $\delta$  = 8,59 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,17 (d, 1H), 7,79 (dd, 1H), 7,61 (d, 1H), 7,39 (t, 1H), 7,26 (d, 2H), 4,14 (q, 4H), 2,60 (m, 2H), 1,07 (m, 18H) ppm;

30 IR (KBr):  $\nu$  = 1624 (s), 1562 (s), 1544 (s) 1510 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 342 (15760), 358 (13411) nm.

## Analytische Daten zu Beispiel 24:

35 4-(Di-sec.-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (Isomerenmischung):

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 71,3/70,9; H: 7,05/7,15; N: 4,9/5,0; O: 16,75/16,95;

40 Masse (MALDI-TOF):  $m/z$  = 572,6 ( $M^+$ , 100 %);

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 25°C):  $\delta$  = 8,58 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,15 (d, 1H), 7,80 (dd, 1H), 7,61 (d, 1H), 7,40 (t, 1H), 7,24 (d, 2H), 4,76 (m, 2H), 2,63 (m, 2H), 1,40 (m, 2H), 1,33 (m, 2H), 1,12 (d, 3H), 1,09 (d, 12H), 1,05 (d, 3H) ppm;

45 IR (KBr):  $\nu$  = 1623 (s), 1561 (s), 1544 (s) 1508 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 340 (15511), 354 (13300) nm.



## 31

Analytische Daten zu Beispiel 25:

4-(Di-tert.-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropyl-phenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

5 C: 71,3/71,1; H: 7,05/7,1; N: 4,9/4,9; O: 16,75/16,9;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z$  = 572,7 ( $M^+$ , 100 %);

1H-NMR (300 MHz,  $C_2D_2Cl_4$ , 25°C):  $\delta$  = 8,58 (d, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,15 (d, 1H), 7,79 (dd, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,39 (t, 1H), 7,24 (d, 2H), 2,62 (m, 2H), 1,39 (s, 18H), 1,05 (d, 12H) ppm;

10 IR (KBr):  $\nu$  = 1623 (s), 1560 (s), 1542 (s), 1509 (s)  $cm^{-1}$ ;

UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 340 (15420), 352 (13260) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 26:

15 4-(Di-tert.-butoxycarbonyl)amino-N-(4-methoxyphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 67,2/66,9; H: 5,8/5,9; N: 5,4/5,4; O: 21,6/21,8;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z$  = 518,5 ( $M^+$ , 100 %);

20 IR (KBr):  $\nu$  = 1625 (s), 1558 (s), 1540 (s), 1511 (s)  $cm^{-1}$ ;

UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 341 (16005), 355 (13360) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 27:

25 9-(Diethoxycarbonyl)amino-N-dodecylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 74,05/73,8; H: 6,85/6,9; N: 4,3/4,3; O: 14,8/15,0;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z$  = 648,5 ( $M^+$ , 100 %);

30 IR (KBr):  $\nu$  = 1700 (s, C=O), 1666 (s, C=O), 1501 (s)  $cm^{-1}$ ;

UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 484 (35940), 510 (37010) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 28:

35 9-(Di-sec.-butoxycarbonyl)amino-N-cyclohexylperylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 73,8/73,5; H: 6,2/6,3; N: 4,5/4,55; O: 15,5/15,65;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z$  = 618,4 ( $M^+$ , 100 %);

40 IR (KBr):  $\nu$  = 1698 (s, C=O), 1667 (s, C=O)  $cm^{-1}$ ;

UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 485 (36170), 511 (37030) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 29:

45 9-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropyl-phenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 75,0/74,8; H: 5,65/5,65; N: 4,35/4,25; O: 15,0/15,3;

## 32

Masse (MALDI-TOF):  $m/z = 640,3$  ( $M^+$ , 100 %);  
1H-NMR (500 MHz,  $C_2D_2Cl_4$ , 25°C):  $\delta = 8,52$  (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,39 (m, 3H), 8,35 (d, 1H), 7,78 (d, 1H), 7,64 (dd, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,39 (t, 1H), 7,25 (d, 2H), 4,16 (q, 4H), 2,65 (m, 2H), 1,09 (m, 18H) ppm;  
IR (KBr):  $\nu = 1702$  (s, C=O), 1664 (s, C=O), 1502 (s)  $cm^{-1}$ ;  
UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 481 (36780), 507 (37620) nm.

10

Analytische Daten zu Beispiel 30:  
9-(Di-sec.-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropyl-phenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 75,85/75,5; H: 6,35/6,4; N: 4,0/4,0; O: 13,8/14,1;

15

Masse (MALDI-TOF):  $m/z = 696,3$  ( $M^+$ , 100 %);  
1H-NMR (500 MHz,  $C_2D_2Cl_4$ , 25°C):  $\delta = 8,55$  (d, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,40 (m, 4H), 7,80 (d, 1H), 7,64 (dd, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,39 (t, 1H), 7,25 (d, 2H), 4,78 (m, 2H), 2,65 (m, 2H), 1,38 (m, 2H), 1,31 (m, 2H), 1,13 (d, 3H), 1,09 (d, 12H), 1,04 (d, 3H), 0,70 (t, 3H), 0,52 (t, 3H) ppm;  
IR (KBr):  $\nu = 1702$  (s, C=O), 1665 (s, C=O)  $cm^{-1}$ ;  
UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 483 (36500), 509 (36780) nm.

20

Analytische Daten zu Beispiel 31:

25

9-(Di-tert.-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 75,85/75,6; H: 6,35/6,4; N: 4,0/3,95; O: 13,8/14,05;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z = 696,3$  ( $M^+$ , 100 %);

30

1H-NMR (500 MHz,  $C_2D_2Cl_4$ , 25°C):  $\delta = 8,54$  (m, 2H), 8,41 (m, 4H), 7,81 (d, 1H), 7,65 (dd, 1H), 7,40 (m, 2H), 7,24 (d, 2H), 2,64 (m, 2H), 1,29 (s, 18H), 1,08 (d, 12H) ppm;  
IR (KBr):  $\nu = 1750$  (s, C=O), 1703 (s, C=O), 1665 (s, C=O), 1592 (s, C=O)  $cm^{-1}$ ;

35

UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 485 (37500), 507 (37430) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 32:

9-(Di-tert.-butoxycarbonyl)amino-N-(4-methoxyphenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

40

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 72,9/72,6; H: 5,3/5,4; N: 4,35/4,4; O: 17,45/17,6;

Masse (MALDI-TOF):  $m/z = 642,3$  ( $M^+$ , 100 %);

IR (KBr):  $\nu = 1747$  (s, C=O), 1701 (s, C=O), 1666 (s, C=O), 1590 (s, C=O)  $cm^{-1}$ ;

45

UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 483 (37950), 506 (37330) nm.

## B) Anwendung von erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffen I

- a) Herstellung von thermochrom eingefärbten hochmolekularen Materialien

5

Beispiele 33 bis 47

Zur Herstellung thermochrom eingefärbter thermo-  
plastischer Kunststoffe wurden jeweils x g des Farbstoffs  
I sowie gegebenenfalls z g des transparenten Pigments P  
mit 100 g eines der Matrixpolymeren

PS: Polystyrol 144C glasklar (BASF)

PMMA: Polymethylmethacrylat Formmasse 7N glasklar (Röhm)  
bzw.

PC: Polycarbonat Makrolon® 2858 (Bayer)

vermischt und auf konventionelle Weise durch Extrusion  
und Spritzguß in ein Halbzeug überführt.

Zur Herstellung thermochromer Lackierungen wurde eine  
Mischung von jeweils x g des Farbstoffs I und 100 g eines  
Alkyd-Melamin-Einbrennlacks auf Lösungsmittelbasis  
(45 Gew.-% Feststoffanteil) mit 150 g Glaskugeln (3 mm  
Durchmesser) 30 min mit einem Skandexgerät geschüttelt,  
dann mit einer Rakel auf Blech übertragen und 30 min bei  
130°C eingebrannt (Schichtdicke im getrockneten Zustand  
55 ± 5 µm).

Die thermochrome Farbänderung (Primärfarbe → Sekundär-  
farbe) der eingefärbten polymeren Systeme wurde durch  
15-minütiges Tempern auf die jeweilige Umwandlungstempe-  
ratur T°C induziert.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Er-  
gebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

40

45

Tabelle 5

Bsp.	x [g]	Rylenfarb- stoff I aus Bsp.	z [g]	Pigment P	polymeres System	Primärfarbe	Sekundär- farbe	T [°C]
33	0,2	23	-	-	PS	farblos	gelborange	340
34	0,2	23	-	-	PMMA	farblos	gelborange	360
35	0,2	23	-	-	PC	farblos	gelborange	360
36	0,2	24	-	-	PS	farblos	gelborange	300
37	0,2	25	-	-	PS	farblos	gelborange	220
38	5	25	-	-	Lack	farblos	gelborange	190
39	0,2	29	-	-	PS	orange	blauviolett	340
40	0,2	29	-	-	PMMA	orange	blauviolett	360
41	0,2	29	-	-	PC	orange	blauviolett	370
42	0,2	30	-	-	PS	orange	blauviolett	310
43	0,2	31	-	-	PS	orange	blauviolett	220
44	5	31	-	-	Lack	orange	blauviolett	190
45	0,225 0,075	23 29	-	-	PS	orange	rotbraun	340
46	0,21	23	0,09	C.I. Pigment Red 149 (Paliogen® Rot K 3580)	PS	rot	orange	340
47	0,21	23	0,09	C.I. Pigment Blue 15:3 (Heliogen® Blau K 7090)	PS	blau	grün	340

b) Herstellung von lasermarkierbaren bzw. -beschriftbaren Einfärbungen

5            Beispiele 48 bis 51

          Zur Herstellung lasermarkierbarer bzw. -beschriftbarer Einfärbungen wurden die Farbstoffe aus Beispiel 34 bzw. 40, wie unter a) beschrieben, jedoch unter Zusatz von y g des (Nah)Infrarot-Absorbers A in PMMA eingearbeitet.

          Anschließend wurde das eingefärbte Halbzeug mit einem Nd-YAG-Laser (Emissionswellenlänge von 1064 nm, Lasernennleistung 40 Watt; Scanrate 1000 mm/s; Beispiele 48 und 15 50) bzw. mit einer Halbleiterlaserdiode (Emissionswellenlänge von 780 nm, Lasernennleistung 1 Watt, Scanrate 100 mm/s; Beispiele 49 und 51) markiert.

          Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren 20 Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

25

30

35

40

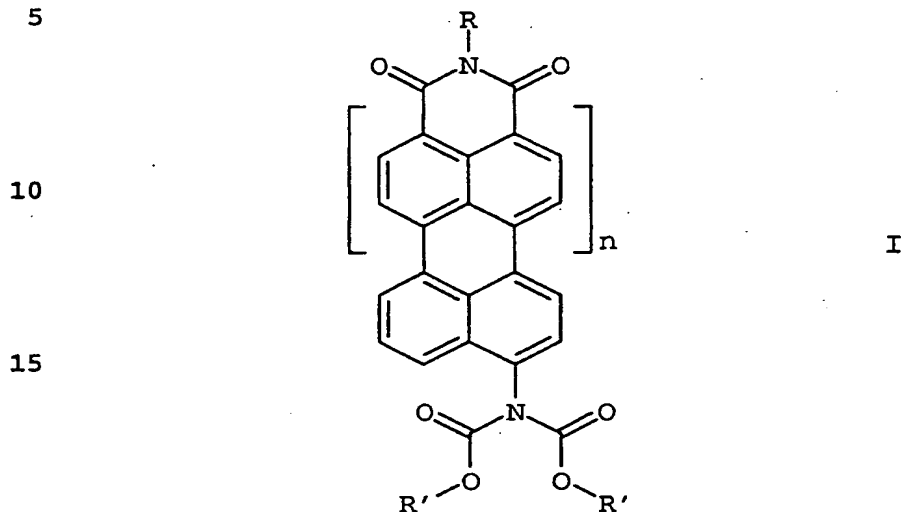
45

Tabelle 6

Bsp.	Farbstoffe I aus Bsp.	y [g]	(N) IR-Absorber A	Farbe der Markierung	Hintergrund- farbe
48	34	0,01	(N) IR-Sensitizing Dye IR 1060-1 (Methin- farbstoff; Esprit Inc.)	gelborange	bläßgelb
49	34	0,005	(N) IR-Sensitizing Dye IR 800-1 (Cyanin- farbstoff; Esprit Inc.)	gelborange	bläßgrau
50	40	0,01	(N) IR-Sensitizing Dye IR 1060-1 (Methin- farbstoff; Esprit Inc.)	blauviolett	orange
51	40	0,01	N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)quaterry- len-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid	blauviolett	orange

## Patentansprüche

## 1. Rylenfarbstoffe der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und/oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und das durch Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Aryl, das durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Cyano, -CONHR<sup>2</sup>, -NHCOR<sup>2</sup> und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- R'  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert sein kann, Aryl, das

- durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 5 Methyl, das durch Aryl, Hetaryl und/oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;
- 10 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 15 R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;
- R<sup>2</sup> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann;
- 20 n 0 oder 1.
2. Rylenfarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:
- 25 R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 30 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 35 Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Cyano, -CONHR<sup>2</sup> oder -NHCOR<sup>2</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 40 R' C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch
- 45



C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert sein kann, oder Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;  
Methyl, das durch Aryl und/oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;  
C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

3. Rylenfarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

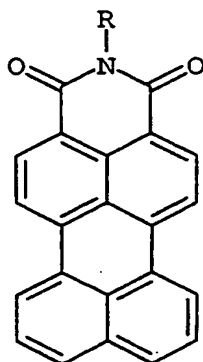
R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;  
C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;  
Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R' C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert sein kann, oder Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;  
Methyl, das durch Aryl und/oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;  
C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

4. Verfahren zur Herstellung von Rylenfarbstoffen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel IIa

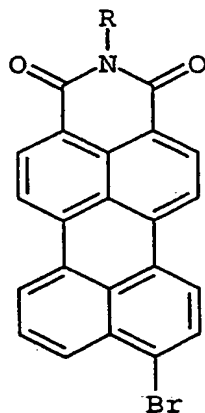
40



IIa

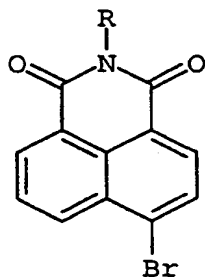
in Gegenwart einer aliphatischen Monocarbonsäure mit elementarem Brom regioselektiv monobromiert,

b1) das in Schritt a) gebildete 9-Bromperylen-3,4-dicarbon-  
säureimid der allgemeinen Formel IIIa



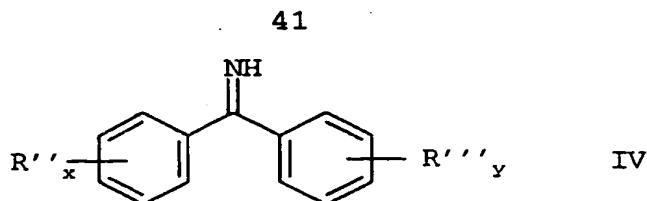
IIIa

bzw. ein auf bekannte Weise durch Imidierung von 4-Brom-naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid hergestelltes 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel IIIb



IIIb

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin der allgemeinen Formel IV



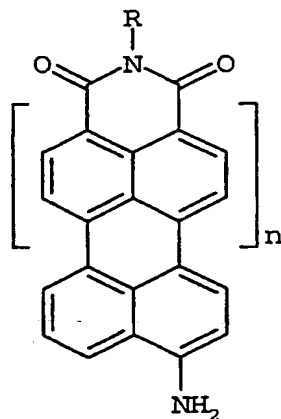
in der die Variablen

$R''$ ,  $R'''$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy und

$x$ ,  $y$  unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

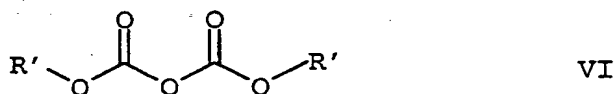
umsetzt und

b2) das gebildete Ketimin in Gegenwart einer Säure und eines polaren, aprotischen Lösungsmittels zu einem Aminorylendicarbonsäureimid der allgemeinen Formel V



hydrolysiert und

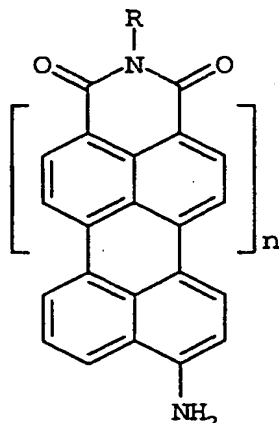
c) dieses anschließend in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels und einer Base mit einem Di-carbonat der allgemeinen Formel VI



zu dem Rylensfarbstoff I umsetzt.

5. Verfahren zur Herstellung von Aminorylendicarbonsäureimiden der allgemeinen Formel V

42



V

15 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und/oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Cyano, -CONHR<sup>2</sup>, -NHCOR<sup>2</sup> und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

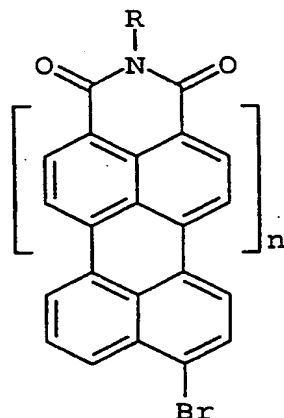
R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sup>2</sup> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann;

n 0 oder 1,

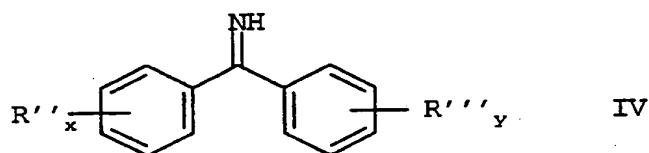
dadurch gekennzeichnet, daß man ein Bromrylendicarbonsäureimid der allgemeinen Formel III

43



III

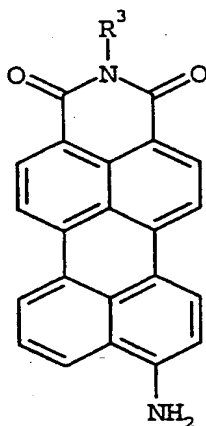
in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin der allgemeinen Formel IV



IV

umsetzt und das gebildete Ketimin in Gegenwart einer Säure und eines polaren, aprotischen Lösungsmittels hydrolysiert.

6. 9-Aminoperylen-3,4-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel Va



Va

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- $R^3$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und/oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen ist und/oder das durch

Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein  
 Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen hetero-  
 cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und  
 5 aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert  
 ist;  
 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine  
 oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unter-  
 brochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder  
 10 mehrfach substituiert sein kann;  
 Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Cyano, -CONHR<sup>2</sup>, -NHCOR<sup>2</sup> und/oder Aryl- oder  
 Hetarylazo, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy  
 oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach  
 15 substituiert sein kann;

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

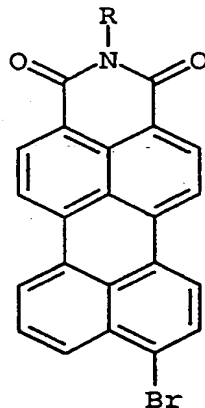
20 R<sup>2</sup> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils  
 durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert  
 sein kann.

7. Verfahren zur Herstellung von 9-Bromperylen-3,4-dicarbon-  
 säureimiden der allgemeinen Formel IIIa

25

30

35



IIIa

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

40 R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette  
 durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-,  
 -CO- und/oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und das durch  
 Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Aryl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, oder einen über ein  
 45 Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen hetero-

cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

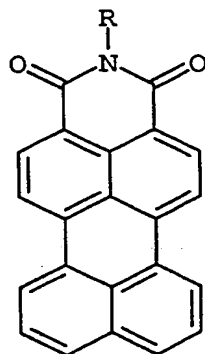
5 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann und das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

10 Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy Cyano, -CONHR<sup>2</sup>, -NHCOR<sup>2</sup> und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

15 R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sup>2</sup> Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann,

20 dadurch gekennzeichnet, daß man ein Perylen-3,4-dicarbon-säureimid der allgemeinen Formel IIa



IIa

35 in Gegenwart einer aliphatischen Monocarbonsäure mit elementarem Brom umgesetzt.

8. Verwendung von Rylenfarbstoffen der Formel I gemäß Anspruch 1 zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

40 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Kunststoffe, Lacke, Druckfarben und oxidische Schichtsysteme eingefärbt werden.

45 10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß lasermarkierbare und laserbeschriftbare Einfärbungen hergestellt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/07985

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D221/18 C09B5/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 596 292 A (BASF AG) 11 May 1994 (1994-05-11) cited in the application claims	1-10
A	WO 96 22332 A (BASF AG ; MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); MUELLEN KLAUS (DE); QUANTE) 25 July 1996 (1996-07-25) claims	1-10
A	WO 97 22607 A (BASF AG ; BOEHM ARNO (DE); ARMS HARALD (DE); HENNING GEORG (DE); BL) 26 June 1997 (1997-06-26) cited in the application claims	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2000

Date of mailing of the international search report

28/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/EP 00/07985

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 657 436 A (CIBA GEIGY AG) 14 June 1995 (1995-06-14) cited in the application claims ---	1-10
A	WO 96 22331 A (BASF AG ; BOEHM ARNO (DE); HELPER WILLI (DE)) 25 July 1996 (1996-07-25) cited in the application claims -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 00/07985

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0596292 A	11-05-1994	DE 4236885 A	05-05-1994
		DE 59303358 D	05-09-1996
		JP 6263994 A	20-09-1994
		US 5405962 A	11-04-1995
WO 9622332 A	25-07-1996	CN 1169155 A	31-12-1997
		DE 59601770 D	02-06-1999
		EP 0804507 A	05-11-1997
		FI 973056 A	18-07-1997
		JP 11502546 T	02-03-1999
		US 6124458 A	26-09-2000
		US 5986099 A	16-11-1999
WO 9722607 A	26-06-1997	DE 19547209 A	19-06-1997
		CN 1209131 A	24-02-1999
		EP 0873342 A	28-10-1998
		JP 2000502138 T	22-02-2000
		US 6143905 A	07-11-2000
EP 0657436 A	14-06-1995	CA 2135556 A	13-05-1995
		JP 7188178 A	25-07-1995
		US 5650513 A	22-07-1997
WO 9622331 A	25-07-1996	DE 19501737 A	25-07-1996
		AT 181094 T	15-06-1999
		CN 1168151 A	17-12-1997
		CZ 9702090 A	17-06-1998
		DE 59602165 D	15-07-1999
		EP 0804508 A	05-11-1997
		FI 973059 A	18-07-1997
		JP 11502545 T	02-03-1999
		US 5808073 A	15-09-1998

### Internales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07985

### A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D221/18 C09B5/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

**Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)**

IPK 7 C07D C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 596 292 A (BASF AG) 11. Mai 1994 (1994-05-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-10
A	WO 96 22332 A (BASF AG ; MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); MUELLEN KLAUS (DE); QUANTE) 25. Juli 1996 (1996-07-25) Ansprüche ---	1-10
A	WO 97 22607 A (BASF AG ; BOEHM ARNO (DE); ARMS HARALD (DE); HENNING GEORG (DE); BL) 26. Juni 1997 (1997-06-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-10
	---	
	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

• Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* \* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

**\*X\*** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf - erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

**\*g\*** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

14. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/12/2000

**Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde**  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Chouly, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07985

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 657 436 A (CIBA GEIGY AG) 14. Juni 1995 (1995-06-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-10
A	WO 96 22331 A (BASF AG ; BOEHM ARNO (DE); HELPER WILLI (DE)) 25. Juli 1996 (1996-07-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Jes Aktenzeichen

PCT/EP 00/07985

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0596292 A	11-05-1994	DE 4236885 A	05-05-1994
		DE 59303358 D	05-09-1996
		JP 6263994 A	20-09-1994
		US 5405962 A	11-04-1995
WO 9622332 A	25-07-1996	CN 1169155 A	31-12-1997
		DE 59601770 D	02-06-1999
		EP 0804507 A	05-11-1997
		FI 973056 A	18-07-1997
		JP 11502546 T	02-03-1999
		US 6124458 A	26-09-2000
		US 5986099 A	16-11-1999
WO 9722607 A	26-06-1997	DE 19547209 A	19-06-1997
		CN 1209131 A	24-02-1999
		EP 0873342 A	28-10-1998
		JP 2000502138 T	22-02-2000
		US 6143905 A	07-11-2000
EP 0657436 A	14-06-1995	CA 2135556 A	13-05-1995
		JP 7188178 A	25-07-1995
		US 5650513 A	22-07-1997
WO 9622331 A	25-07-1996	DE 19501737 A	25-07-1996
		AT 181094 T	15-06-1999
		CN 1168151 A	17-12-1997
		CZ 9702090 A	17-06-1998
		DE 59602165 D	15-07-1999
		EP 0804508 A	05-11-1997
		FI 973059 A	18-07-1997
		JP 11502545 T	02-03-1999
		US 5808073 A	15-09-1998